

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-160091
(43)Date of publication of application : 16.06.1998

(51)Int.Cl.

F16L 59/06

(21)Application number : 08-331442

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 28.11.1996

(72)Inventor : HOTTA HIROMICHI
ISHIDA YUKO

(54) VACUUM INSULATION MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a vacuum insulation material with a new insulating core material which is useful for reduction in wall thickness and weight or size of a refrigerator or the like, can maintain compressive strength with low heat conductivity, and has little powdering.

SOLUTION: This insulation material is formed so that a flexible container may be closely-sealed against an insulating core material by gas barrier properties storing the insulating core material and vacuum-exhausting the container. The insulating core material uses a calcium silicate compact containing at least one type of radiant heat shielding material selected from zirconium carbide, water glass, glaphite, mica, zirconium oxide, silica, iron hydroxide, aluminum hydroxide, and magnesium hydroxide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-160091

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月16日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

F 1 6 L 59/06

F 1 6 L 59/06

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-331442

(22) 出願日 平成8年(1996)11月28日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 堀田 浩通

神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 石田 優子

神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 一 (外2名)

(54) 【発明の名称】 真空断熱材

(57) 【要約】

【課題】 冷蔵庫等の壁厚を薄くし軽量化或は小型化を可能にするのに有用な、低い熱伝導率で、圧縮強度を維持し且つ粉化の少ない新規な断熱芯材を用いた真空断熱材を提供する。

【解決手段】 断熱芯材を収容したガスバリアー性で且つ可撓性の容器内を真空排気することにより容器を断熱芯材に密着封止して成る真空断熱材において、該断熱芯材として、炭化ジルコニウム、水ガラス、グラファイト、マイカ、酸化ジルコニウム、シリカ、水酸化鉄、水酸化アルミニウムおよび水酸化マグネシウムから選ばれる少なくとも1種の輻射熱遮蔽材を含有した珪酸カルシウム成形体を使用することからなる真空断熱材

【特許請求の範囲】

【請求項1】 断熱芯材を収容したガスバリアー性で且つ可撓性の容器内を真空排気することにより、容器を断熱芯材に密着封止して成る真空断熱材において、断熱芯材として、炭化ジルコニウム、水ガラス、グラファイト、マイカ、酸化ジルコニウム、シリカ、水酸化鉄、水酸化アルミニウム、および水酸化マグネシウムから選ばれる少なくとも1種の輻射熱遮蔽材を含有した珪酸カルシウム成形体を使用することを特徴とする真空断熱材。

【請求項2】 輻射熱遮蔽材の含有量が、全断熱芯材の100重量部に対し、1～50重量部であることよりなる請求項1に記載の真空断熱材。

【請求項3】 珪酸カルシウム成形体は、珪酸カルシウムの針状結晶と輻射熱遮断材が三次元的に絡合して形成され、その見掛け密度が $0.02 \sim 0.09 \text{ g/cm}^3$ であることよりなる請求項1又は2のいずれかに記載の真空断熱材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、真空断熱材に関するものであり、詳しくは、断熱芯材として、珪酸カルシウム成形体に輻射熱遮蔽材として特定の無機化合物を単独あるいは複数種併用したものをを用いることにより、優れた断熱性能を発揮し得る様に改良された真空断熱材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】フロン発泡ウレタン断熱材は、熱伝導度の低いフロンを使用することによって低熱伝導性が付与され、その特性により優れた断熱材として広く使用されている。ところで、近時、フロンは自然環境への影響からその使用が規制される状況にあるため、フロンを使用せずして優れた断熱性能を発揮し得る断熱材が要求されている。

【0003】近時、ガスバリアー性で且つ可撓性の容器内に断熱芯材としての無機微粒子を収容した後、容器内を真空排気することにより、容器を断熱芯材に密着させてシールして成る真空断熱材が提案されており、このような真空断熱材においては、断熱芯材を構成する無機微粒子同士の凝集力を利用し、種々の形状に成形が可能である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかして、上記の無機微粒子を用いた粉末真空断熱材は、断熱芯材と容器間を真空にして気体の熱伝導を抑え、且つ軽量化して固体の熱伝導を抑えたとしても輻射伝熱が顕著に現れ熱伝導率をさらに低下させるには限界がある。そこで、熱伝導率を低下させるために、熱線反射率の高い金属の添加（特公平1-44666）や金属蒸着フィルムの併用（特公平6-33853）、更には炭化ケイ素や酸化チタンを添加（再公表7-814881）することが知られてい

る。しかしながら、これらを珪酸カルシウムに添加すると熱伝導率は下がるものの微粒子同士の凝集力を低下させるため、圧縮強度が低下し粉化しやすくなるので真空パネルの芯材として使用するとき大気圧に押されて形状保持できなくなる。

【0005】本発明は、斯かる実情に鑑み成されたものであり、その目的は断熱芯材の圧縮強度を維持し、粉化を防ぎながら、真空断熱材の熱伝導率を低下させ、これによって冷蔵庫等の壁厚を薄くし軽量化或は小型化を可能にすることである。本発明者は、上記の目的を達成すべく、真空断熱材の性能に関する観点から鋭意検討を重ねた結果、真空断熱材の特徴を十分に発揮させるためには、輻射熱遮蔽材として特定の無機化合物を単独あるいは複数種用いることが有効であるとの新規な知見を得、斯かる知見を基に更に検討を重ねた結果、本発明を完成した。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の知見を基に完成されたものであり、その要旨は、断熱芯材を収容したガスバリアー性で且つ可撓性の容器内を真空排気することにより容器を断熱芯材に密着封止して成る真空断熱材において、該断熱芯材として、炭化ジルコニウム、水ガラス、グラファイト、マイカ、酸化ジルコニウム、シリカ、水酸化鉄、水酸化アルミニウムおよび水酸化マグネシウムから選ばれる少なくとも1種の輻射熱遮蔽材を含有した珪酸カルシウム成形体を使用することを特徴とする真空断熱材に存する。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の真空断熱材に使用される容器について説明する。本発明に用いられる容器は、ガスバリアー性で且つ可撓性の容器であれば特に制限されず、通常、可撓性を有する限り、従来公知のガスバリアー性フィルムを使用して製作することが出来る。ガスバリアー性フィルムとしては、例えば、プラスチックフィルムにアルミニウム等の金属箔を積層、或いは金属または金属酸化物を蒸着した複合フィルム、塩化ビニリデン系樹脂フィルム、塩化ビニリデン樹脂コートフィルム、ポリビニルアルコール系フィルム等が挙げられるが、複合フィルムが有用である。

【0008】複合フィルムに使用されるプラスチックフィルムとしては、ポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリアミドフィルム等が挙げられ、複合フィルムの層構成は、2層でもよいが、金属箔或いは蒸着膜を中心に両側にプラスチックフィルムを設けた3層構成が好ましい。3層構成の複合フィルムにおいては、容器（袋）にした場合、外層にはポリエステルフィルムのような耐傷性に優れたフィルムを、内層にはヒートシール性に優れたポリプロピレン、ポリアミド等のフィルムと成るように選定される。フィルムの厚さは、その真空

断熱材の用途によって異なるが、通常10～100 μ m程度である。また、容器の形状は、通常一端又は両端に開放口を有する筒状体である。

【0009】断熱芯材として使用する上記珪酸カルシウム成形体は、通常、珪酸質原料と石灰質原料とを水中に分散させ、加熱下に水熱合成反応を行わせて珪酸カルシウム水和物の水性スラリーを得、次いで、得られた水性スラリーに輻射熱遮蔽材としての無機化合物を加えた後、脱水成形し、乾燥または水蒸気養生後に乾燥を行う方法によって製造されるが、使用できる珪酸カルシウム成形体は勿論この方法で得られるものに限定されるものではない。

【0010】珪酸カルシウムの原料である珪酸質原料は、非晶質または結晶質の何れであってもよく、珪酸質原料の具体例としては珪藻土、珪石、石英などの天然品、シリコンダスト、湿式磷酸製造プロセスで副生する珪弗化水素酸と水酸化アルミニウムの反応で得られるシリカ等の工業副産物が挙げられる。また、石灰質原料の具体例としては生石灰、消石灰、カーバイト滓等が挙げられ、これらはそれ自体公知の方法、例えば特公昭55-29952号に記載の方法等により嵩高の石灰粒子を含有する石灰乳に調製して使用されることが多い。また、上記の水熱合成反応は、通常、固形分（珪酸質原料と石灰質原料）に対する水の量を15重量倍以上とし、飽和蒸気圧が10 kg/cm^2 以上の加熱条件下で反応時間1～5時間の条件で行われ、このような水熱合成反応により珪酸カルシウム水和物を含有する水性スラリーが得られる。

【0011】輻射熱遮蔽材としては、炭化ジルコニウム、水ガラス、グラファイト、マイカ、酸化ジルコニウム、シリカ、水酸化鉄、水酸化アルミニウムおよび水酸化マグネシウムから選ばれる無機化合物を使用する。これらは単独で用いても複数併用してもよい。好ましい輻射熱遮蔽材としては、炭化ジルコニウム、グラファイト、酸化ジルコニウム、水酸化鉄、水酸化アルミニウムが挙げられ、特に炭化ジルコニウム、水酸化鉄、水酸化アルミニウムが好適である。また、輻射熱遮蔽材として、上記から選ばれた無機化合物に、炭化ケイ素、酸化チタンなどの他の無機化合物を併用することもできる。また、輻射熱遮蔽材は、通常、0.5～30 μ mの微粒子として使用される。

【0012】輻射熱遮蔽材の含有量は、全断熱芯材の100重量部に対し1～50部である。ここで、輻射熱遮蔽材の含有量とは、本発明の輻射熱遮蔽材以外の他の炭化ケイ素等の輻射熱遮蔽材を併用した場合はそれを含む含有量を表す。また、全断熱芯材の重量とは、断熱芯材を構成する珪酸カルシウム、輻射熱遮蔽材の他、必要に応じて使用される補強材等を含めた合計の重量を表す。

【0013】本発明の珪酸カルシウム成形体は、上記の水性スラリーと無機化合物よりなる輻射熱遮蔽材を混合

しフィルタープレス等を利用して加圧脱水成形により製造される。脱水成形機の脱水部の形状により、平板（パネル）や曲部を有する種々の形状（パイプ等）に成形することが出来る。脱水成形後の乾燥または水蒸気養生後の乾燥は、通常、150～200 $^{\circ}\text{C}$ の温度にて5～30時間行われ、乾燥前の水蒸気養生は、通常、水熱合成反応の条件と同様の条件で行うことが出来る。

【0014】上記の方法で製造された成形体は、珪酸カルシウムの針状結晶と輻射熱遮蔽材が三次元的に絡合して形成され、見掛け密度が0.02～0.09 g/cm^3 であり、圧縮強度は、通常1 Kg/cm^2 以上、具体的には1.6～3 Kg/cm^2 である。

【0015】上記の珪酸カルシウムの針状結晶は、主として、トベルモライト結晶、ソーノトライト結晶またはこれらの混合結晶である。斯かる結晶系は、水熱合成反応における CaO/SiO_2 のモル比によって調整することが出来る。通常、 CaO/SiO_2 モル比は0.8～1.2程度の範囲とされ、斯かるモル比が大きくなるに従ってソーノトライトが優位に生成する。

【0016】また、珪酸カルシウムの針状結晶としては、内部が粗ないし中空の殻の表面に多数のヒゲを有する結晶の態様が好ましく、通常その殻の外径は10～120 μ mであり、ヒゲの長さは1～20 μ m程度である。更に好ましい針状結晶は、上記の殻自体が針状に発達した結晶であり、ネット状の殻の表面に多数のヒゲを有する結晶である。これらの結晶構造は、高純度の珪酸質原料を使用することによって得られ、ネット状の殻を有する結晶構造は、非晶質のものを優位量で含有する珪酸質原料を使用することによって得られる。本発明の断熱芯材には、必要に応じ、ガラス繊維、パルプ等の補強材を含有させてもよい。

【0017】本発明の真空断熱材は、上記の様な容器内に断熱芯材を構成する前記の珪酸カルシウム成形体を収容した後、容器内を真空排気することにより、容器を断熱芯材に密着させてシールすることにより形成される。具体的には、少なくとも一端が開放された筒状容器の中央部に成形体を配置して真空包装機中に収容して排気処理を行い、所定の真空度に到達した時点で容器の開放端をヒートシールする。この際、珪酸カルシウム成形体の針状結晶の三次元的絡合による連通構造のため、排気処理を容易に行うことが出来、高度の減圧状態を容易に得ることができる。

【0018】更に、本発明においては、珪酸カルシウム成形体は、密着シールされる前に300 $^{\circ}\text{C}$ 以上の温度、具体的には、300～500 $^{\circ}\text{C}$ の温度で通常1～5時間加熱処理するのが好ましく、このような加熱処理によって珪酸カルシウム成形体に吸着されている水分が除去され、一層高度の減圧状態を達成することができる。

【0019】本発明の真空断熱材は優れた断熱性能を発揮することが出来、20 $^{\circ}\text{C}$ における熱伝導率は、通常

0.015Kcal/m・hr・℃以下であり、具体的には、0.005~0.007Kcal/m・hr・℃程度に達することができる。この値は、フロン発泡ポリウレタン断熱材の約1/3である。

【0020】

【実施例】次に、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限りこれらの実施例の記載に限定されるものではない。なお、以下の記載において、特に記載のない限り「%」は重量基準を意味する。

【0021】実施例1

【珪酸カルシウムスラリーの製造】生石灰(CaO:96.2重量%)49.6重量部に、湿脱塩水496重量部を加えて消和し、沈降容積が46mlの石灰乳を調製した。なお、沈降容積は、直径13mm、容積50ml以上の円筒状容器に石灰乳50mlを静かに注入し、20分間静置した後に測定した消石灰粒子沈降層の容積(ml)である。

【0022】上記石灰乳に平均粒径10μmの珪石(SiO₂:96.4重量%)50.4重量部を添加し(CaO/SiO₂の仕込みモル比は1.05)、さらに脱塩水を固形分に対する総水量が35重量倍になるように追加し、懸濁液を得た。この懸濁液を容積10リッターのオートクレーブに移し、ゲージ圧15kg/cm²、温度200℃の条件下で3時間攪拌しつつ反応させ、ゾーノトライトを主成分とする珪酸カルシウム水和物の水性スラリーを得た。

【0023】【真空断熱材の製造】次に、得られた水性スラリーの固形分換算88重量部に対し、輻射熱遮蔽材として炭化ジルコニウム10重量部、補強用ガラス繊維1重量部とパルプ1重量部を添加混合した後、これを脱水成形機に供給して加圧脱水成形を行い、縦150mm、横150mm、厚さ約15mmの平板状の成形体とし、これを150℃で8時間乾燥して珪酸カルシウム成形体を得た。この成形体の見掛け密度は0.050g/cm³であった。また、その圧縮強度を測定し、その結果を表-1に示した。

【0024】容器(袋)を形成するためのガスバリアー性包装材として、ポリエチレンテレフタレート(12μ)∥A1(9μ)∥6ナイロン(30μ)の3層(こ

こで、「∥」はポリウレタン系接着剤を用いた接着剤層を表し、この層を含めると5層)構成の積層フィルムを準備し、この積層フィルムを用いて6ナイロンが袋の最内層側に位置し3辺が熱融着によりシールされた袋を作成した。

【0025】次に、作成した袋の一边(開口部)より、上記珪酸カルシウム成形体を断熱芯材として収納した後、袋の開口部から袋内がゲージ圧で0.1Torrとなるまで真空排気した後に開口部をヒートシールすることにより目的とする真空断熱材を作成した。その熱伝導率を測定し、結果を表-1に示す。

【0026】実施例2~4

実施例1において、輻射熱遮蔽材として炭化ジルコニウムの代わりに、水酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、シリカを表-1に記載の量使用した以外は同様の操作をして真空断熱材を作成した。圧縮強度及び熱伝導率の測定結果を表-1に示す。

【0027】比較例1

実施例1で得られた水性スラリー(固形分換算)98重量部に対し、強化用ガラス繊維1重量部とパルプ1重量部を添加、混合した後、これを脱水成形機に供給して加圧脱水成形を行い、縦150mm、横150mm、厚さ約15mmの平板状の成形体とし、これを150℃で8時間乾燥して目的とする珪酸カルシウム成形体を得た。この成形体を用いて実施例1と同様な方法で真空断熱材を作成した。圧縮強度及び熱伝導率の測定結果を表-1に示す。

【0028】比較例2

実施例1で得られた水性スラリー(固形分換算)88重量部に対し、炭化ケイ素10重量部、強化用ガラス繊維1重量部とパルプ1重量部を添加、混合した後、これを脱水成形機に供給して加圧脱水成形を行い、縦150mm、横150mm、厚さ約15mmの平板状の成形体とし、これを150℃で8時間乾燥して目的とする珪酸カルシウム成形体を得た。この成形体を用いて実施例1と同様な方法で真空断熱材を作成した。圧縮強度及び熱伝導率の測定結果を表-1に示す。

【0029】

【表1】

表-1

	実 施 例				比 較 例	
	1	2	3	4	1	2
珪酸カルシウム (固形分換算)	88	88	88	93	98	88
炭化ケイ素 炭化ジアルミニウム 水酸化アルミニウム 酸化ジアルミニウム シリカ	10	10	10	5		10
ガラス繊維 パルプ	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1
熱伝導率*	0.0069	0.0070	0.0070	0.0070	0.0078	0.0065
圧縮強度(kg/cm ²)	1.8	1.7	1.9	1.7	1.7	1.4

【0030】実施例5 *熱伝導率単位: Kcal/m・hr・°C

実施例1と同様にして得られた水性スラリーの固形分換算76重量部に対し、輻射熱遮断材として炭化ケイ素20重量部と水ガラス2重量部、補強用ガラス繊維1重量部とパルプ1重量部を添加混合した後、これを脱水成形機に供給して加圧脱水成形を行い、縦150mm、横150mm、厚さ約15mmの平板状の成形体とし、これを150℃で8時間乾燥して目的とする珪酸カルシウム成形体を得た。この成形体の見掛け密度は0.050g/cm³であった。また、その圧縮強度の測定結果を表-2に示す。次いで、得られた成形体を使用し実施例1と全く同様にして真空断熱体を作り、その熱伝導率を測定した。結果を表-2に示す。

【0031】実施例6~10

実施例5で使用した輻射熱遮断材としての水ガラスをグラファイト、マイカ、水酸化鉄、シリカおよび水酸化ア

ルミニウムに替えた以外は同様の操作をして真空断熱材を作成した。圧縮強度及び熱伝導率の測定結果を表-2に示す。

【0032】比較例3

実施例5で得られた水性スラリー(固形分換算)78重量部に対し、輻射熱遮断材として炭化ケイ素20重量部、強化用ガラス繊維1重量部及びパルプ1重量部を添加、混合した後、これを脱水成形機に供給して加圧脱水成形を行い、縦150mm、横150mm、厚さ約15mmの平板状の成形体とし、これを150℃で8時間乾燥して目的とする珪酸カルシウム成形体を得た。この成形体を用い実施例5と同様な方法で真空断熱材を作成した。圧縮強度及び熱伝導率の測定結果を同様に表-2に示す。成形体の比重は0.06g/cm³である。

【0033】

【表2】

表 2

	実 施 例						比較例
	5	6	7	8	9	10	3
珪酸カルシウム	76	68	68	68	68	68	78
炭化ケイ素	20	20	20	20	20	20	20
水ガラス	2						
グラファイト		10					
マイカ			10				
水酸化鉄				10			
シリカ					10		
水酸化アルミニウム						10	
ガラス繊維	1	1	1	1	1	1	1
パルプ	1	1	1	1	1	1	1
熱伝導率*	0.0060	0.0056	0.0063	0.0058	0.0060	0.0062	0.0066
圧縮強度**	1.8	1.7	2.0	1.9	1.7	2.6	1.5

* 熱伝導率単位: Kcal/m・hr・℃

** 圧縮強度単位: kg/cm²

【0034】

【発明の効果】本発明により、断熱芯材に珪酸カルシウムと輻射熱遮蔽材としての無機化合物とが三次元的に絡合された断熱材を選定したことにより、優れた断熱性能を有し且つ圧縮強度の低下を防止し、粉化の少ない新規

な真空断熱芯材が提供される。また、本発明で使用する断熱芯材は、成形体であるため、廃棄の際、粉体の場合のような発塵による環境問題を惹起させることがない。従って、本発明は特に、フロンの使用が規制される状況下において、その工業的価値は顕著である。